

Titel: Verfahren zur Herstellung von gepökelten Lebensmitteln sowie eine Pökelmischung

Beschreibung

Die Erfinlung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von gepökelten Lebensmitteln sowie eine Pökelmischung.

Derartige Verfahren zur Herstellung von gepökelten Lebensmitteln, insbesondere von Fleisch oder von Fleischwaren, sind im Stand der Technik bekannt. Dabei ist es wünschenswert, den Zusatz und Restgehalt von Pökelstoffen zu vermindern.

Pökeln ist ein traditionelles Verfahren zur Haltbarmachung von Lebensmitteln. Ursprünglich wurde Kochsalz verwendet, das mehr oder weniger zufällige Beimengungen von Salpeter enthielt. Aus Salpeter entstand beim Salzen von Fleisch durch zufällig vorhandene Bakterien Nitrit, aus dem NO freigesetzt wurde. Die rote Pökelfarbe entsteht durch die Reaktion von NO mit Myoglobin. Die erste gezielte Anwendung von Nitrat erfolgte vermutlich in Form von Mauersalpeter bereits in vorchristlicher Zeit in Indien und China (vgl. hierzu Klement Möhler: Das Pökeln / - Alzey: Verlag der Rheinhess. Druckwerkstätte, 1980, Fleischforschung und Praxis; S. 7).

Heute wird überwiegend Nitrit in Form von Nitritpökelsalz verwendet, so dass im Gegensatz zu den historischen Verfahren eine zufällige Beimengung von Mikroorganismen nicht unbedingt notwendig ist.

BESTÄTIGUNGSKOPIE

Bei der Fleischwarenherstellung bietet die Verwendung der Pökelstoffe Nitrit und Nitrat folgende Vorteile:

- Bildung der roten erhitzungsstabilen Pökelfarbe,
- Bildung des Pökelaromas,
- Verzögerung oxidativer Veränderungen und
- Hemmung bestimmter unerwünschter oder gefährlicher Mikroorganismen.

Der Verbraucher schätzt gepökelte Fleischwaren vor allem auch wegen ihrer attraktiven Pökelfarbe. Zugelassen sind Nitrit und Nitrat in der EU jedoch ausschließlich wegen ihrer konservierenden Eigenschaften, die kontrovers diskutiert werden. Ist eine konservierende Wirkung nicht gegeben, kann die Zulässigkeit des Nitritzusatzes möglicherweise in Frage gestellt werden.

Eine neue Beurteilungssituation hinsichtlich der verwendeten Pökelstoffe trat in den 70er-Jahren ein, als Untersuchungen aus den USA bekannt wurden, bei denen Nitrosamine in gepökelten Fleischerzeugnissen nachgewiesen wurden. Nitrosamine entstehen aus Aminen oder Amiden, Abbauprodukten von Eiweiß und Nitrit. Die meisten dieser Nitrosaminverbindungen sind stark kanzerogen. Wegen des potentiellen Gesundheitsrisikos wird es seitdem als allgemein wünschenswert angesehen, den Zusatz von Nitrit und Nitrat zu minimieren. In Deutschland kam es daraufhin zu einer Absenkung des Nitritgehalts im Nitritpökelsalz um 20 %.

Darüber hinaus wird als Nitratquelle aus lebensmittelrechtlichen Gründen ein nicht zulassungsbedürftiges Lebensmittel bevorzugt. Pflanzliche Lebensmittel haben darüber hinaus den Vorteil, dass diese sogenannte "Sekundärmetaboliten" enthalten, die das

Krebsrisiko vermindern. Laut Professor Bartsch vom Deutschen Krebsforschungszentrum bedeutet in diesem Zusammenhang ein hoher Nitratgehalt in der Nahrung nicht zwingend ein höheres Krebsrisiko, da sich bei Menschen, die viel Gemüse essen und damit viel Nitrat aufnehmen, kein erhöhtes Krebsrisiko findet. Diesen Umstand führt er darauf zurück, dass im Gemüse auch protektive Substanzen enthalten sind, die das Krebsrisiko senken. Nitrat wird im Körper zu Nitrit reduziert. Daraus können sich im sauren Milieu, wie im Magen oder bei bakteriellen Infektionen krebserregende Nitrosamine bilden. D. h., dass z. B. Menschen mit bakteriellen Harnwegsinfektionen ein erhöhtes Risiko haben, da in ihrem Körper mehr Nitrosamine entstehen und sich hiermit auch das Risiko, an Krebs zu erkranken, erhöht.

Kontrollstudien des wissenschaftlichen Lebensmittelausschusses der EG, Opinions of the scientific committee for food on Nitrate and Nitrite: September 1995, basierend auf Verzehrhäufigkeitsfragebögen zeigen in ähnlicher Weise einen schützenden Effekt der geschätzten Nitratzufuhr für das Magenkrebsrisiko. Dies basiert wahrscheinlich auf dem bekannten schützenden Effekt von Gemüse und Früchten auf das Magenkrebsrisiko.

Eine Zusammenfassung der bisherigen Anstrengungen zur Verminderung des Einsatzes von Nitrit und Nitrat veröffentlichte Thiemig, 2000 in der Zeitschrift Fleischwirtschaft (vgl. Thiemig, F.; Buhr, H.; Oelker, P.: "Gibt es Alternativen zum Pökeln mit Nitrit?", Fleischwirtschaft 80. 2000 1, 106-110).

In der EG gelten momentan folgende Höchstwerte für Pökelzusatzstoffe:

E-Nummer	Zusatzstoff	Lebensmittel	zugesetzte Menge (Richtwert) mg/kg	Höchstmenge mg/kg
E 249 und 250	Kaliumnitrit Natriumnitrit (Zusatz von Natriumnitrit zu Lebensmitteln nur als Nitritpökelsalz)	Nichthitzebehandelte gepökelte und getrocknete Fleischerzeugnisse	150 Kaliumnitrit (E249) und Natriumnitrit (E250), einzeln oder vermischt, ausgedrückt als NaNO_2	50 Höchstmenge von Kaliumnitrit (E249) und Natriumnitrit (E250), einzeln oder vermischt, in den Lebensmitteln zum Zeitpunkt der Abgabe an den Endverbraucher, ausgedrückt als NaNO_2
E 249 und 250	Kaliumnitrit Natriumnitrit (Zusatz von Natriumnitrit zu Lebensmitteln nur als Nitritpökelsalz)	Andere gepökelte Fleischerzeugnisse; Fleischerzeugnisse in Dosen; Foie gras, foie gras entier, blocs de foie gras	150 Kaliumnitrit (E 249) und Natriumnitrit (E250), einzeln oder vermischt, ausgedrückt als NaNO_2 .	100 Höchstmenge von Kaliumnitrit (E249) und Natriumnitrit (E250), einzeln oder vermischt, in den Lebensmitteln zum Zeitpunkt der Abgabe an den Endverbraucher, ausgedrückt als NaNO_2
E 249 und 250	Kaliumnitrit Natriumnitrit (Zusatz von Natriumnitrit zu Lebensmitteln nur als Nitritpökelsalz)	Gepökelter Speck		175 Höchstmenge von Kaliumnitrit (E249) und Natriumnitrit (E250), einzeln oder vermischt, in den Lebensmitteln

				zum Zeitpunkt der Abgabe an den Endverbraucher, ausgedrückt als NaNO_2
E 251 und 252	Natrium- und Kaliumnitrat	Gepökelte Fleischerzeugnisse; Fleischerzeugnisse in Dosen	300	250 ausgedrückt als NaNO_3

Mit den heute üblichen Verfahren hergestellte Fleischwaren enthalten typischerweise Restgehalte von 6 mg/kg Nitrit und 60 bis 80 mg/kg Nitrat (Chemisches und Veterinäruntersuchungsamt Freiburg, Jahresbericht 2001, Tabellenband).

Dem Fachmann sind aus dem Stand der Technik darüber hinaus auch Verfahren bekannt, bei denen färbende Zutaten, wie z. B. Rote Beete, Carotine und/oder Angkak, verwendet werden. Alle diese vorgeschlagenen Verfahren besitzen aber die Nachteile, dass durch sie das Myoglobin nicht stabilisiert wird und daraus beim Erhitzen eine mehr oder weniger graue Grundfarbe entsteht.

In WO 92/03223 A1 wird darüber hinaus ein Verfahren beschrieben, welches Dinitrosylferrohemochrome verwendet. Dieses Verfahren ist für Lebensmittel jedoch bisher nicht zugelassen. Weiterhin sind dem Fachmann Verfahren bekannt, die den natürlichen Nitratgehalt von pflanzlichen Lebensmitteln ausnutzen. So offenbart die deutsche Offenlegungsschrift DE 35 09 392 A1 ein Verfahren zur Erzielung einer natürlichen Umrötung und Farberhaltung auf der Basis natürlicher Gewürze, bei dem als Pökelstoff nitrathaltige Gewürze verwendet werden. Dieses Verfahren

hat den Nachteil, dass dadurch ein intensiver unerwünschter Geschmack erzielt wird und das zur Umrötung notwendige Nitrit nur bei zufälliger Anwesenheit von nitratreduzierenden Mikroorganismen gebildet wird. Reproduzierbare Ergebnisse sind mit dem dort offenbarten Verfahren nicht zu erzielen.

Ferner wird in der DE 41 26 138 A1 ein Verfahren zur Erzielung einer natürlichen Umrötung und Farberhaltung auf der Basis natürlicher Gewürze in Weiterentwicklung auf der Basis von Gefrieretrocknung (Lyophilisierung) beschrieben, bei welchem gefriergetrocknete Gewürze verwendet werden. Die oben geschilderten Nachteile werden dadurch aber nicht behoben.

Des Weiteren beschreibt die DE 199 13 437 A1 ein Verfahren, das eine handelsübliche nitratreduzierende Starterkultur und nitrathaltige Gemüse verwendet. Dadurch ist es möglich, das in den Pflanzen vorhandene Nitrat in das für die Umrötung notwendige Nitrit umzuwandeln.

Übliche nitratreduzierenden Mikroorganismen sind in der Lage, bei üblichen gesetzlich zulässigen Pökelstoffzusätzen von 80 bis 120 ppm Natriumnitrit eine befriedigende Umrötung zu erzielen. Die Anwendung bei geringeren Einsatzmengen von Pökelstoffen und mit dem beschriebenen Gemüse führt zu einer schlechten Farbausbildung. Zudem ist das Verfahren bei den angeführten Verfahrensbedingungen unwirtschaftlich.

Des Weiteren beschreibt die DE 100 59 727 A1 ein Umrötzungsverfahren, das mit erhöhten Reifetemperaturen arbeitet und dadurch die Verfahrenswirtschaftlichkeit verbessert, die anderen Nachteile der DE 199 13 437 A1 jedoch nicht behebt.

Dem Fachmann ist darüber hinaus beispielsweise aus der britischen GB 849948 bekannt, dass durch den Zusatz von Mangansalzen bei Milchsäurebakterien die Stoffwechselleistungen von Starterkulturen verbessert werden können.

Alle bekannten Verfahren weisen jedoch dahingehend Nachteile auf, dass die Endprodukte sehr hohe Restnitratgehalte und/oder eine schlechte Pökelfarbe aufweisen.

Es ist daher Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung von gepökelten Lebensmitteln mit einem verminderten Zusatz von Nitrit und/oder Nitrat anzugeben, welches die oben geschilderten Nachteile vermeidet und eine wirtschaftliche Verfahrensführung erlaubt. Des Weiteren ist es Aufgabe der Erfindung, Mikroorganismen und Pökelstoffe bereitzustellen.

Die Aufgabe wird durch ein Verfahren gemäß Anspruch 1 sowie Mittel gemäß den Ansprüchen 12 und 13 sowie einer Pökelmischung nach Anspruch 15 gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen angegeben.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren sowie die darin eingesetzten Mittel, ist es möglich, die Zusätze und Restgehalte von Pökelstoffen im Vergleich zu den gesetzlichen Höchstwerten um bis zu über 90 % zu senken.

Dabei ist der Pökelstoffgehalt in der Fleischware mit unter 40 ppm Nitrit und Nitrat angegeben worden, berechnet als NO₂⁻-Äquivalente. Diese Bestimmung ergibt sich nach "Amtliche Sammlung von Untersuchungsmethoden (§ 35 LMBG)

L07.00-12 1990-12 Bestimmung des Nitrit- und Nitratgehalts in Fleischwaren". Bei der Bestimmung wird Nitrat in einem Cadmium-Reduktor quantitativ zu Nitrit reduziert. Dieses und das bereits zuvor vorhandene Nitrit reagiert mit Sulfanilamid und N-(1-Naphthyl)ethylendiamin-dihydrochlorid zu einem roten Azofarbstoff, dessen Extinktion bei 540 nm gemessen wird. Bei der Durchführung wird zunächst eine Eichkurve erstellt. Dies geschieht vorteilhaft indem 75 mg Natriumnitrit in einen 500 ml Messkolben eingewogen und aufgefüllt wird. Davon werden 10 ml in einen 200 ml Messkolben gegeben und ebenfalls aufgefüllt. Daraus werden die Standardlösungen hergestellt. 2,5 ml verdünnte Stammlösung auf 200 ml aufgefüllt enthalten 0,625 µg Nitritäquivalente je 10 ml 5 ml verdünnte Stammlösung auf 200 ml aufgefüllt enthalten 1,25 µg Nitritäquivalente je 10 ml 10 ml verdünnte Stammlösung auf 200 ml aufgefüllt enthalten 2,5 µg Nitritäquivalente je 10 ml mit 10 ml dieser Lösungen wird die Farbreaktion durchgeführt. Die Extinktionswerte werden auf Milimeterpapier gegen die Nitritgehalte aufgetragen. Ca. 10 g der Probe ($=m_0$) werden mit Wasser extrahiert und auf 200 ml aufgefüllt. 20 ml der filtrierten Lösung werden der Reduktion in der Cadmiumsäule unterworfen und auf 100 ml aufgefüllt. Mit 10 ml Lösung wird die Farbreaktion durchgeführt. Die Berechnung erfolgt dann nach folgender Formel

$$\text{Gesamt Nitrit/Nitrat als Nitritäquivalente} = \frac{m_1 \times 100}{m_0}$$

(mg/kg)

m₁ aus der Vergleichskurve abgelesene Menge an Nitrit

So ergibt sich für eine Beispielrechnung:

Einwaage: 9,876 g, m₁: 0,91

Gesamt Nitrit/Nitrat als Nitritäquivalente : 9,2 mg/kg

Nitrit und Nitrat berechnet als Nitritäquivalente

Unter dem Begriff der stabilen Pökelfarbe ist insbesondere ein Umrötingsgrad nach Möhler von über 30 % zu verstehen. (Möhler K. (1966). Arch. Lebensmittelhygiene 17, 245 "Die Bestimmung der Umröting in Fleischerzeugnissen". Dabei werden je 10 g zerkleinertes Wurstgut in braune Weithalsflaschen eingewogen. Zur Bestimmung des Nitrosochromogens werden 43 ml eines Aceton/Wassergemisches zugegeben. Nach Filtration wird im Spektralfotometer bei 540 nm gemessen, woraus sich ein Wert E 1 ergibt. Zur Bestimmung des Gesamtchromogens werden 43 ml eines Aceton/HCl/Wassergemisches zugegeben. Nach Filtration wird im Spektralfotometer bei 640 nm gemessen, woraus sich ein Wert E 2 ergibt. Dabei gilt für die Umröting folgende Formel:

$$\text{Umröting (\%)} = \frac{E_1 \times 100}{E_2 \times 2,5}$$

Für übliche gemessene Werte: E 1 = 0,221, E 2 = 0,163 ergibt sich ein Umrötingsgrad von: Umröting = 52 %

Die eingesetzten Mikroorganismen sind erfindungsgemäß in der Lage, in Fleisch und Fleischwaren bei pH-Werten zwischen 4,5 und 7 und bei Pökelstoffzusätzen unter 40 mg/kg Nitrit und Nitrat berechnet als NO₂⁻-Äquivalente eine stabile Pökelfarbe, d.h. einen Umrötingsgrad nach Möhler von über 30 % zu erzeugen sowie einen Restgehalt an Pökelstoffen von weniger als 40 % zugesetzter Menge Nitrit und Nitrat berechnet als NO₂⁻-Äquivalente und/oder 10 mg/kg im Endprodukt zu erzielen.

Die Isolierung dieser Mikroorganismen kann aus natürlichen Quellen, wie Pökellaken, naturgereiften Rohwürsten oder

Rohschinken, Gemüsesäften oder nitratbelastetem Trinkwasser erfolgen. Insbesondere geeignet sind Lebensmittel, die sich durch für Bakterien extreme Bedingungen, wie hoher Salzgehalt oder geringe Nährstoffkonzentration, auszeichnen.

Bei dem Verfahren zur Herstellung bzw. Auswahl der Mittel werden in einem ersten Schritt, im Folgenden als Auswahlverfahren bezeichnet, Mikroorganismen einem Modelllebensmittel zugesetzt. Ein Lebensmittel, das ohne Starterkulturen hergestellt wurde, wird homogenisiert. Vorteilhaft wird dabei Rohwurst, Rohschinken oder Pökellake verwendet. Von dem Homogenisat wird eine Verdünnungsreihe hergestellt und auf Agar ausplattiert und bebrütet. Vorteilhaft wird dabei ein Selektivnährboden verwendet. Besonders vorteilhaft wird als Selektivnährboden ein Kranep-Agar verwendet. Die einzelnen Kolonien werden mit weiteren Testmedien auf gewünschte Eigenschaften geprüft. Vorteilhaft wird dabei Nitratbouillon auf das Vorhandensein von Nitratreduktase geprüft. Einzelkolonien der so ausgewählten Keime werden in einem Erlenmeyerkolben mit einem Nährmedium aus Pepton, Dextrose, Hefeextrakt und Phosphat vermehrt, und mit im Wurstversuch eingesetzt. Vorteilhaft werden dabei Keimzahlen von 10^5 bis 10^9 Keimen vorzugsweise von 10^6 bis 10^7 Keimen pro g Fleisch oder Wurstware eingesetzt.

Dazu werden die Bakterien und Pökelstoffe mit einem Pökelstoffgehalt von weniger als 40 mg/kg bezogen auf den Fleischgehalt einem Modellbrät aus Fleisch, gegebenenfalls ergänzt durch weitere technologisch notwendige Zutaten, wie Eis, Speisesalz, Phosphat und Ascorbat zugesetzt. Das Modellbrät wird in Konservengläser abgefüllt, fermentiert und gebrüht. Vorteilhaft findet die Fermentation bei 15 °C bis 50 °C statt.

Die so erhaltene schnittfeste Masse wird mit einem Standard verglichen, der mit einer üblichen Menge Nitritpökelsalz hergestellt wurde.

Bei der industriellen Herstellung werden in einen üblichen Fermenter zunächst die Nährmedien sterilisiert, die nach dem Auswahlverfahren hergestellte Stammkultur zugesetzt und 6- 36 Stunden bei 20°C - 45°C fermentiert. Danach wird zentrifugiert und gefriergetrocknet und die Bakterienmasse mit Trägerstoff unter Schutzatmosphäre verpackt.

Bei der Züchtung und/oder Reaktivierung können zur Erreichung der gewünschten Eigenschaften den Mikroorganismen vorteilhaft zusätzliche folgende Stoffe zugesetzt werden:

- Metallsalze, insbesondere solche, die bisher nicht bei der industriellen Herstellung von Mikroorganismen mit Nitratreduktaseaktivität verwendet werden, wobei als Kationen hierbei insbesondere in Betracht kommen: V, Mo, Se, auch in Form von Selenhefe, Ti, Co, Li, Zn und Cu einzeln oder in Kombination. Als Anionen kommen insbesondere in Betracht: Chlorid, Sulfat, Citrat, Nitrat, Jodit und Fluorit einzeln oder in Kombination.
- Emulgatoren: insbesondere Lecithin, Ester von Mono- und Diglyceriden, Stearate.

Vorzugsweise werden an Metallsalzen folgende Mengen eingesetzt:

V, Mo, Ti, Co, Li: jeweils 0,1 - 10 mg/kg, einschließlich des natürlichen Gehalts
Se: 0,5 - 50 mg/kg, einschließlich des natürlichen Gehalts

Zn, Cu: jeweils 5 - 500 mg/kg, einschließlich des natürlichen Gehalts

Es ist vorteilhaft, die Zusätze und/oder das Reaktivierungsmedium der Bakterienmasse vor dem Tiefgefrieren und/oder Gefriertrocknen mit den üblichen, dem Fachmann bekannten Zusätzen, wie Gefrierschutz auch in verkapselfter Form oder in andere Stoffe, wie Dickungsmittel eingebettet, zuzugeben.

Die so ausgewählten Mikroorganismen werden in einem Fermenter unter Zugabe von dem Fachmann in ihrer Anwendung bekannten Nährstoffen, wie Stickstoffquelle, Kohlenstoffquelle und gegebenenfalls weiterer im Auswahlverfahren ermittelter Zusätze vermehrt. Die Mikroorganismen werden nach der Züchtung wie üblich weiterbehandelt, indem sie beispielsweise tiefgefroren oder lyophilisiert werden. Es ist zweckmäßig, die vorstehend genannten Zusätze einem bekannten Reaktivierungsmedium (Stickstoff- und Kohlenstoffquelle, Phosphatsalze) zuzusetzen und die Kulturen vor der Verwendung zu reaktivieren.

Die nach dem Auswahlverfahren erhaltenen Bakterien werden in einer Konzentration von 10^5 bis 10^9 Keimen je Gramm bei der Herstellung der Fleischware zugesetzt. Bevorzugte Bakterien sind neben *Staphylococcus carnosus* und *Staphylococcus xylosus* auch *Kocuria varians*, *Halomonas elongata* und *Paracoccus denitrificans*. Weiterhin werden bei der Herstellung Pökelstoffe in einer Menge von weniger als 40 mg/kg berechnet als NO_2^- -Äquivalente zugesetzt. Als Pökelstoffe können verwendet werden: Nitrit, Nitrat, Nitrat aus nitrathaltigen Pflanzen, Algen, Pilze auch getrocknet und/oder in Form von Säften oder Saftkonzentraten. Werden als Pökelstoffe natürliche Quellen verwendet, werden diese

in einem zweiten Schritt nach dem beschriebenen Auswahlverfahren unter Verwendung der im ersten Schritt ausgewählten Mikroorganismen ausgewählt. Bevorzugt werden Pflanzen, Algen oder Pilze oder eine Mischung hiervon verwendet, die sekundäre Inhaltsstoffe enthalten, die das Krebsrisiko vermindern. Weiterhin wurde gefunden, dass die Freisetzung von Nitrat aus Pflanzenmaterial geringer sein kann als bei direkter Zugabe von synthetischem Nitrat. Es ist daher vorteilhaft, mechanische, thermische oder enzymatische Zellaufschlussverfahren anzuwenden. Als Mittel werden vorzugsweise Enzyme eingesetzt, die zellwandspaltende Eigenschaften besitzen, insbesondere solche, die in der Lage sind, betaglycosidische Verbindungen zu spalten. Zellwandspaltende Enzyme kommen auch natürlicher Weise in den für die Erfindung verwendeten Pflanzen, Algen oder Pilzen, vor. Die Aktivität ist jedoch von Sorte, Anbaubedingungen und insbesondere vom Erntezeitpunkt abhängig. Bevorzugt werden Pflanzen, Algen und Pilze, die aufgrund von Sorte, Anbaubedingungen und Erntezeitpunkt eine hohe natürliche Enzymaktivität aufweisen und/oder einen geringen Anteil von organisch gebundenem Magnesium oder Mineralstoffen.

Es hat sich in den durchgeföhrten Versuchsreihen weiterhin gezeigt, dass nicht alle Pflanzen, Algen und/oder Pilze mit einem hohen Gehalt an Nitrat für das Verfahren geeignet sind, denn nitrathaltige Pflanzen und/oder Pilze und/oder Algen und/oder Zusätze, die zur Herstellung von Fleischwaren verwendet werden, können Bestandteile enthalten, die sich negativ auf die Farbausbildung auswirken. Diese nicht gewünschten Bestandteile sind:

- organisch gebundene Mineralstoffe,
- Maillardprodukte.

Mineralstoffe sind bekannte Bestandteile von Nährmedien in

der Mikrobiologie und daher ist grundsätzlich eine Förderung des Wachstums von Bakterien zu erwarten. Es hat sich gezeigt, dass pflanzliche Lebensmittel trotz eines hohen Gehalts an Mineralstoffen insbesondere an Magnesium bei Einsatz von Pökelstoffen unter 40 ppm nur eine unbefriedigende Farbausbildung erzielen. Organisch gebundene Mineralstoffe kommen in der Natur in verschiedenen Bindungsformen vor, frei oder komplex an andere Nahrungsmittelbestandteile gebunden. Die komplex gebundenen Anteile können z. B. mit Lösungsmittel extrahiert werden. Für das Verfahren hat sich gezeigt, dass sich der gebundene extrahierbare Anteil negativ auf die Anwendung des Verfahrens auswirken kann.

Vorzugsweise werden pflanzliche Lebensmittel als Pökelstoff verwendet, die weniger als 100 mg/kg mit Äthanol extrahierbares Magnesium enthalten und davon weniger als 1 % verwendet werden und dadurch weniger als 1 mg/kg mit Äthanol extrahierbares Magnesium in das Fleisch oder die Fleischware gelangen.

Für das Verfahren werden Zusätze verwendet, die einen niedrigen Gehalt an organisch gebundenen Mineralstoffen und/oder organisch gebundenem Magnesium aufweisen. Sofern als Pökelstoffe Pflanzen und/oder Algen und/oder Pilze verwendet werden, besitzen diese ebenfalls diese Eigenschaften. Dies kann durch Auswahl der Rohstoffe gewährleistet werden oder durch Extraktion mit Lösungsmitteln erreicht werden. Bei flüssigen Zusätzen ist auch eine Extraktion mit Festfaser oder Speiseölen vorteilhaft. Bevorzugt werden Lösungsmittel eingesetzt, die den Gehalt an krebsprotektiven sekundären Inhaltsstoffen nicht vermindern.

In einem dritten Schritt werden die weiteren pflanzlichen

Zutaten nach dem Auswahlverfahren geprüft und nur solche verwendet, die zusammen mit den in Schritt 1 und 2 ausgewählten Mitteln eine optimale Farbausbildung ermöglichen.

Als herzstellende Lebensmittel kommen alle Produkte in Frage, die herkömmlich mit einem Zusatz von Pökelstoffen hergestellt werden. Dies sind insbesondere Brühwürste, Kochwürste, Kochpökelwaren, Rohpökelwaren und Rohwürste. Es können aber auch vorteilhaft andere fleischhaltige Produkte, wie Fertigerzeugnisse, hergestellt werden. Es können alle gängigen Pökelverfahren zur Anwendung kommen, bei Rohschinken sowohl Nass- als auch Trockenpökelverfahren.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren werden folgende Zutaten eingesetzt:

- a. Fleisch von Säugetieren und/oder Vögeln und/oder Kaninchen und/oder einer anderen Tierart, das Myoglobin enthält,
- b. übliche Zutaten wie Kutterhilfsmittel, Speisesalz und Gewürze, die den Kriterien des Auswahlverfahrens entsprechen, z. B. durch einen geringen Gehalt an organisch gebundenen Mineralstoffen und/oder Maillardprodukten,
- c. Mikroorganismen, die den Kriterien des Auswahlverfahrens entsprechen,
- d. Pökelstoffe in einer Menge von weniger als 40 ppm Nitrit und Nitrat berechnet als NO₂-Äquivalente, die den Kriterien des Auswahlverfahrens entsprechen,

Bei Kochpökelware werden die Zutaten vorteilhaft der Spritzlake zugesetzt. Die Fleischwaren werden nach Zusatz aller Zutaten gegebenenfalls nach üblicher Zerkleinerung fermentiert. Die Fermentierung erfolgt bei Produkten, die während der Herstellung üblicherweise erhitzt werden, wie Brühwürsten, Kochwürsten und Kochpökelwaren bei Temperaturen von über 10° C, vorzugsweise zwischen 25 und 55° C. Bei Rohpökelwaren und Rohwürsten können auch geringere Temperaturen vorteilhaft sein. Anschließend werden die Fleischwaren wie üblich weiterbehandelt und gegebenenfalls gegart. Eine besonders vorteilhafte Ausgestaltung des Verfahrens besteht darin, dass die erfundungsgemäße Menge Pökelstoffe auch zusammen mit den Mikroorganismen zunächst einer Vormischung mit Fleisch zugesetzt werden. Diese Vormischung kann dann gekühlt oder tiefgefroren und/oder gereift werden. Die Vormischung wird der Fleischware zugesetzt und das Produkt wie oben beschrieben weiterverarbeitet. Dadurch kann die Reifephase verkürzt werden oder entfallen. Auf diese Weise wird beispielsweise die Wirtschaftlichkeit der Verfahrensführung verbessert, da die Belegung der Anlage minimiert wird. Die beizumengende Vormischung kann bevorratet werden oder an einen anderen Hersteller abgegeben werden. Bei Verwendung von Nitritpökelsalz wirkt dieses bei der Fermentation der Vormischung als Konservierungsstoff zur Unterdrückung der Spontanflora. Im Endprodukt ist dagegen eine konservierende Wirkung nicht mehr gegeben und daher ist eine Kenntlichmachung im Fertigerzeugnis nicht erforderlich.

Darüber hinaus betrifft die Erfindung ein erstes Mittel zur Ausführung eines Verfahrens zur Herstellung von gepökelten Lebensmitteln der vorstehend beschriebenen Art, enthaltend eine erste Mischung mit mindestens einem nitratreduzierenden Mikroorganismus, welcher in der Lage ist, in Fleisch und/oder Fleischwaren bei pH-Werten

zwischen 4,5 und 7 und Pökelstoffgehalten unter 40 ppm Nitrit und Nitrat berechnet als NO_2^- -Äquivalente eine stabile Pökelfarbe, d. h. einen Umrötungsgrad nach Möhler über 30 % zu erzeugen und darüber hinaus den Gehalt an Pökelstoffen auf weniger als 40 % der zugesetzten Menge und/oder 10 mg/kg zu reduzieren.

Hierbei kann bei der Züchtung oder Reaktivierung mindestens ein Metallsalz zugesetzt werden, insbesondere ein solches, das bisher nicht bei der industriellen Fermentation von nitratreduzierenden Keimen verwendet wird. Vorzugsweise werden an Metallsalzen folgende Mengen eingesetzt:

V, Mo, Ti, Co, Li: jeweils 0,1 - 10 mg/kg, einschließlich des natürlichen Gehalts

Se: 0,5 - 50 mg/kg, einschließlich des natürlichen Gehalts

Zn, Cu: jeweils 5 - 500 mg/kg, einschließlich des natürlichen Gehalts

Weiterhin kann zur Züchtung oder Reaktivierung mindestens ein Emulgator zugesetzt werden. Als Metallsalze können vorzugsweise V, Mo, Se (auch in Form von Selenhefe), Ti, Co, Li, Zn, Cu eingesetzt werden. Als Emulgator können vorzugsweise Lecithin und/oder Stearat und/oder Ester von Mono- und Diglycerin verwendet werden.

Des Weiteren betrifft die Erfindung ein zweites Mittel zur Ausführung des Verfahrens zur Herstellung von gepökelten Lebensmitteln der vorstehend beschriebenen Art, enthaltend eine zweite Mischung bestehend aus mindestens einem Pökelstoff, der geeignet ist, zusammen mit einem Mikroorganismus der vorstehend beschriebenen Art in Fleisch und/oder Fleischwaren bei pH-Werten zwischen 4,5 und 7 und bei Pökelstoffgehalten unter 40 ppm Nitrit und Nitrat berechnet als NO_2^- -Äquivalente eine stabile Pökelfarbe, d.

h. einen Umrötingsgrad nach Möhler von über 30 % zu erzeugen, wobei lediglich ein Restgehalt an Pökelstoffen von weniger an 40 % der zugesetzten Menge und/oder 10 mg/kg verbleibt. Das zweite Mittel kann vorzugsweise dadurch ausgewählt werden, dass mindestens eine nitrathaltige Pflanze und/oder Pilz und/oder Alge, auch getrocknet und/oder als Saft und/oder als Saftkonzentrat verwendet wird, mit einem geringen Gehalt an organisch gebundenen Mineralstoffen und/oder organisch gebundenem Magnesium. Der geringe Gehalt an organisch gebundenen Mineralstoffen und/oder organisch gebundenem Magnesium kann durch Züchtung und/oder Anbaubedingungen und/oder Wahl des Erntezeitpunkts der mindestens einen Pflanze und/oder Pilz und/oder Alge erreicht werden. Alternativ können derartige Verbindungen auch aus der Pflanze und/oder dem Pilz und/oder der Alge entfernt werden. Die Entfernung kann dabei mittels eines Lösungsmittels und/oder mittels eines überkritischen Gases erfolgen, wobei als Lösungsmittel vorzugsweise Ethanol und/oder Aceton und/oder Ethylacetat verwendet werden. Alternativ können bei der Herstellung und Verwendung Zellaufschlussverfahren zur Anwendung kommen, vorzugsweise Zellaufschlussverfahren mit hohem Gehalt an zellwandspaltenden Enzymen. Der hohe Gehalt an zellwandspaltenden Enzymen kann durch Züchtung, Anbaubedingungen und/oder Wahl des Erntezeitpunktes der mindestens einen Pflanze und/oder Pilz und/oder Alge erzielt werden.

Schließlich kann eine Pökelmischung zum Einsatz kommen, bei der das vorstehend beschriebene erste Mittel und das vorstehend beschriebene zweite Mittel gemeinsam in einem beliebigen Mischungsverhältnis verwendet werden.

Das erste Mittel kann dabei wie folgt hergestellt werden:
Auswählen und Bereitstellen von mindestens einem

nitratreduzierenden Mikroorganismus, welcher in der Lage ist, bei Fleisch und/oder Fleischwaren bei pH-Werten zwischen 4,5 und 7 und bei Pökelstoffgehalten unter 40 ppm Nitrat und Nitrit, berechnet als NO₂⁻-Äquivalente eine stabile Pökelfarbe, d. h. einen Umrötingsgrad nach Möhler über 30 % und einen verbleibenden Restgehalt an Pökelstoffen von weniger als 40 % der zugesetzten Menge und/oder 10 mg/kg, sowie dem Vermehren des nitratreduzierenden Organismus und dem Aufarbeiten des Mikroorganismus, z. B. durch Anreichern, Gefrieren und/oder Tiefgefrieren und/oder Gefriertrocknen des Mikroorganismus.

Die Auswahl wird beispielsweise getroffen durch Herstellen eines Modellbräts aus Fleisch, dem definierte, geringe Mengen an Pökelstoffen, gegebenenfalls weitere technologisch notwendige Zutaten, wie Eis, Speisesalz, Phosphat und Ascorbat zugesetzt werden, Reifen des Modellbräts, Erhitzen des Modellbräts, Vergleichen der Farbe des zu erhaltenden Produkts mit einem Standard, der mit einer üblichen Menge Nitritpökelsalz hergestellt wurde. Hierbei können Metallsalze, insbesondere solche, die bisher nicht zur industriellen Fermentation zugesetzt wurden, verwendet werden.

Ebenfalls können die vorstehend genannten Emulgatoren eingesetzt werden.

Das Verfahren zur Herstellung des zweiten Mittels erfolgt durch Auswahl und Bereitstellung mindestens eines Pökelstoffes, der geeignet ist, zusammen mit einem vorstehend genannten Mikroorganismus in Fleisch und/oder Fleischwaren bei pH-Werten zwischen 4,5 und 7 und bei Pökelstoffgehalten (Nitrit und Nitrat berechnet als NO₂⁻-Äquivalente) unter 40 ppm eine stabile Pökelfarbe zu erzeugen, nämlich einen Umrötingsgrad nach Möhler von über

30 %, sowie einen Restgehalt an Pökelstoffen von weniger als 40 % der zugesetzten Menge und/oder 10 mg/kg zu erzeugen, sowie des Weiterbehandelns des Pökelstoffes durch Wasserentzug und/oder Kühlen und/oder Gefrieren und/oder Tiefgefrieren. Der Pökelstoff kann dabei, wie vorstehend beschrieben, insbesondere eine nitrathaltige Pflanze und/oder Pilz und/oder Alge und/oder Saft mit einem geringen Gehalt an organisch gebundenen Mineralstoffen und/oder organisch gebundenem Magnesium sein. Die geringen Gehalte werden durch die bereits beschriebene Art und Weise der Auswahl bzw. Behandlung erzielt. Insbesondere wird die Auswahl getroffen durch Herstellen eines Modellbräts aus Fleisch, dem definierte Mengen an Pökelstoffsorten, ausgewählte nitratreduzierende Mikroorganismen zugesetzt werden, dem Reifen des Modellbräts sowie dessen Erhitzen und der Vergleich der Farbe des zu erhaltenen Produkts mit einem Standard, der mit einer üblichen Menge Nitritpökelsalz hergestellt wurde.

Insbesondere wird die Erfindung auch gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von gepökelten Lebensmitteln mit folgenden Schritten in beliebiger Reihenfolge:

- a. Bereitstellen mindestens eines nitratreduzierenden Mikroorganismus,
- b. Bereitstellen mindestens eines Mittels, das in der Lage ist, zusammen mit dem nitratreduzierenden Mikroorganismus die Behandlungszeit bei Herstellung von umröteten Lebensmitteln zu verkürzen,
- c. Behandeln einer Mischung von mindestens einem Mittel und mindestens einem nitratreduzierenden Mikroorganismus bei Temperaturen über 5° C,

d. Bereitstellen von Fleisch oder Fleischwaren,

e. Hinzufügen der behandelten Mischung nach c.

Vorzugsweise können weitere übliche Zutaten, wie Zusatzstoffe und Würzungen hinzugefügt werden.

Die Fleischware kann dann sortenspezifisch zerkleinert und in Umhüllungen gefüllt werden und eine Reifung über 0° C kann erfolgen. Sortenspezifisches Weiterbehandeln insbesondere durch Brühen bei Brühwürsten ist möglich. Bei dem Mittel kann es sich insbesondere um ein nitrathaltiges Pflanzenprodukt handeln. Hierzu kann eine wässrige Lösung mindestens des Mittels, das aus einem oder mehreren Stoffen bestehen kann, und mindestens eines nitratreduzierenden Mikroorganismus bei Temperaturen über 5° C erfolgen. Die Auswahl des Stoffes kann dadurch getroffen werden, dass mindestens ein nitrathaltiges Lebensmittel zusammen mit mindestens einem nitratreduzierenden Mikroorganismus in wässriger Lösung bei Temperaturen über 5° C behandelt wird, Zufügen der behandelten Mischung zu einem Modellbrät und Behandeln des Modellbräts bei über 0° C und anschließendem Erhitzen des Modellbräts und Vergleichen der Farbe des zu erhaltenden Produkts mit einem Standard, dem herkömmliches Nitritpökelsalz zugesetzt wurde.

Auf diese Weise soll die Umrötzeit verkürzt werden, da es im Stand der Technik nachteilig war, dass die Fermentationszeit mehrere Stunden benötigen kann. Der Vergleich kann alternativ auch erfolgen, indem der Stoff ohne nitratreduzierende Mikroorganismen einem Modellbrät bzw. einem Modelllebensmittel zugegeben wird. Die Mikroorganismen sowie die ausgewählten Mittel und Stoffe als Pökelmittel können den vorstehend beschriebenen entsprechen. Die Behandlung kann bei über 5° hinsichtlich

der Organismen und des Pökelmittels erfolgen, wobei eine Weiterbehandlung des Lebensmittels mit den zugesetzten Stoffen bei über 0° erfolgen kann.

Anhand der folgenden Ausführungsbeispiele soll ein Überblick über das erfindungsgemäße Verfahren gegeben werden. Die Ausführungsbeispiele sind lediglich exemplarisch zu sehen und stellen keine abschließende Darstellung der Erfindung dar. Weitere Vorteile und Merkmale ergeben sich aus den übrigen Anmeldeunterlagen.

1. Ausführungsbeispiel:

Rezeptur:

1250 g Schweinebug
750 g Speck
500 g Eis
40 g Kochsalz
5 g Nitritpökelsalz 0,5 %-ig
12,5 g Gewürzmischung
4,5 g Aurapa Kutt P (Diphosphate, Zitronensäure, Natriumascorbat)

0,5 g Bakterienmischung aus *staphylococcus carnosus* und *staphylococcus xylosus* mit 10e11 KbE/g (entsprechend 2x10⁷ Bakterien pro g Fleisch oder Fleischware), rehydratisiert in einer Reaktivierungsmischung, die neben den bekannten Zusätzen (Kohlenstoffquelle, Stickstoffquelle, übliche Mineralien) eine Metallsalzmischung und einen Emulgator enthält und bei 37° C eine Stunde gelagert wird. Die Berechnung der Bakterienmenge ergibt sich dabei wie folgt:
2,5 kg Fleischware enthält 0,5 g Bakterienmasse entsprechend 5x10¹⁰ Bakterien. 1 kg Fleischware enthält daher 2x10¹⁰ Bakterien und damit 1g Fleischware 2x10⁷

Bakterien.

Das gekühlte Magerfleisch wird in einem Tischkutter zusammen mit dem Salz und Nitrierpökelsalz und Kutterhilfsmittel auf Verband gekuttert, und danach 1/3 des Eises, die Würzung sowie die reaktivierte Starterkultur zugegeben. Anschließend wird das Fettgewebe hinzugefügt und weiter auf Verband gekuttert. Nach Zugabe des restlichen Eises wird bis 14° C fertig gekuttert.

2. Ausführungsbeispiel:**Rezeptur:**

1250 g Schweinebug

750 g Speck

500 g Eis

45 g Kochsalz

4 g Gemüsepulvermischung, die mit organischen Lösungsmitteln extrahiert und mit zellwandspaltenden Enzymen behandelt wurde. Nitratgehalt 1 %, berechnet als NO₂⁻-Äquivalente.

12,5 g Gewürzmischung

4,5 g Aurapa Kutt P (Diphosphate, Natriumascorbat)

0,5 g Bakterienmischung aus staphylococcus carnosus und staphylococcus xylosus mit 10¹¹ KbE/g (entsprechend 2×10⁷ Bakterien pro g Fleisch oder Fleischware), rehydratisiert in einer Reaktivierungsmischung, die neben dem Fachmann bekannten Zusätzen (Kohlenstoffquelle, Stickstoffquelle, übliche Mineralien) eine Metallsalzmischung und einen Emulgator enthält und bei 37° C eine Stunde gelagert wird.

Das gekühlte Magerfleisch wird in einem Berkel Tischkutter zusammen mit dem Salz und Kutterhilfsmittel auf Verband gekuttert, danach 1/3 des Eises, die Würzung, das

Gemüsepulver und die reaktivierte Starterkultur zugegeben. Anschließend wird das Fettgewebe hinzugefügt und weiter auf Verband gekuttert. Nach Zugabe des restlichen Eises wird bis 14° C fertig gekuttert.

3. Ausführungsbeispiel:

Rezeptur:

1250 g Fleisch mager: Schweinebug

750 g Speck

500 g Eis

40 g Kochsalz

5 g Nitritpökelsalz 0,5 %-ig

12,5 g Gewürzmischung

4,5 g Aurapa Kutt P (Diphosphate, Citronensäure, Natriumascorbat)

0,5 g Bakterienmischung aus staphylococcus carnosus und staphylococcus xylosus mit 10¹¹ KbE/g (entsprechend 2×10⁷ Bakterien pro g Fleisch oder Fleischware), rehydratisiert in einer Reaktivierungsmischung, die neben dem Fachmann bekannten Zusätzen (Kohlenstoffquelle, Stickstoffquelle, übliche Mineralien) eine Metallsalzmischung und einen Emulgator enthält und bei 37° C eine Stunde gelagert wird.

Am Tag vor der Herstellung wird eine Vormischung hergestellt aus 250 g des gut gekühlten Magerfleisches und 80 g Eis, die zusammen mit dem Nitritpökelsalz und der reaktivierten Starterkultur zerkleinert und sofort tiefgefroren wird.

Mittels dieser Mischung und den verbleibenden Zutaten erfolgt dann die Herstellung.

Nach der Herstellung wird die Masse in Glaskonservengläser gefüllt und zwei Stunden bei 37° C fermentiert und anschließend bei 80° C fertig gegart.

Nach dem Abkühlen weisen alle Chargen Produkte der Ausführungsbeispiele 1-3 ein typisches stabiles Pökelrot und Pökelaroma auf, das dem von handelsüblichen Brühwürsten entspricht. Die Restgehalte an Pökelstoffen, Nitrit und Nitrat, berechnet als NO₂-Äquivalente, betragen weniger als 10 mg/kg, der Umrötegrad nach Möhler beträgt über 50 %.

4. Ausführungsbeispiel:

Rezeptur:

1250 g Schweinebug

750 g Speck

500 g Eis

45 g Kochsalz

12,5 g Gewürzmischung

4,5 g Aurapa Kutt P (Diphosphate, Natriumascorbat)

0,5 g Bakterienmischung aus *staphylococcus carnosus* und *staphylococcus xylosus* mit 10e11 KbE/g (entsprechend 2x10⁷ Bakterien pro g Fleisch oder Fleischware), rehydratisiert in einer Reaktivierungsmischung, die neben den dem Fachmann bekannten Zusätzen (Kohlenstoffquelle, Stickstoffquelle, Phosphat) eine nitrathaltige Gemüsepulvermischung enthält und bei 37° C zwei Stunden gelagert wird.

Das gekühlte Magerfleisch wird in einem Tischkutter zusammen mit dem Salz und Kutterhilfsmittel auf Verband gekuttert, danach werden 1/3 des Eises, die Würzung und die gelagerte Starterkultur zugegeben. Anschließend wird das

Fettgewebe hinzugefügt und weiter auf Verband gekuttert.
Nach Zugabe des restlichen Eises wird bis 14° C fertig
gekuttert.

Nach der Herstellung wird die Masse in Glaskonservengläser
gefüllt und 30 Minuten bei 37° C fermentiert und
anschließend bei 80° C fertig gegart.

Als Vergleichscharge dient eine Fleischware, bei der die
nitrathaltige Gemüsemischung direkt dem Brät zugesetzt
wird.

Nach dem Abkühlen weist die Fleischware ein typisches
stabiles Pökelrot und Pökelaroma auf, das dem von
handelsüblichen Brühwürsten entspricht. Die
Vergleichscharge ist grau und weist kein Pökelaroma auf.

Das Verfahren bietet somit folgende Vorteile:

Es können Fleischwaren hergestellt werden, die mit einem
stark verminderten Zusatz und Restgehalt an Pökelstoffen
die gleiche Pökelfarbe und das gleiche Pökelaroma aufweisen
wie herkömmliche Produkte und wobei eine stark verminderte
Fermentationszeit benötigt wird.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von gepökelten Lebensmitteln mit folgenden Schritten in beliebiger Reihenfolge:
 - a. Bereitstellen mindestens eines ausgewählten nitratreduzierenden Mikroorganismus, der in der Lage ist, bei Fleisch und Fleischwaren bei pH-Werten zwischen 4,5 und 7 und bei Pökelstoffgehalten unter 40 ppm Nitrat und Nitrit, berechnet als NO_2^- -Äquivalente eine stabile Pökelfarbe und einen Restgehalt an Pökelstoffen von weniger als 40 % der zugesetzten und/oder weniger als 10 mg/kg Nitrit und Nitrat, berechnet als NO_2^- -Äquivalente zu erzeugen und
 - b. Bereitstellen mindestens eines ausgewählten Pökelstoffs mit einem Pökelstoffgehalt unter 40 mg Nitrit und Nitrat pro kg Fleisch oder Fleischwaren, berechnet als NO_2^- -Äquivalente in der Fleischware, der in der Lage ist, bei Fleisch und Fleischwaren zusammen mit dem nitratreduzierenden Mikroorganismus bei pH-Werten zwischen 4,5 und 7 eine stabile Pökelfarbe zu erzeugen,
 - c. Bereitstellen von Fleisch oder einer Fleischware,
 - d. Hinzufügen des mindestens einen nitratreduzierenden Mikroorganismus zum Fleisch oder der Fleischware mit 10^5 bis 10^9 Keimen je g Fleisch oder Fleischware,
 - e. Hinzufügen des mindestens einen Pökelstoffs zum Fleisch oder der Fleischware,
 - f. oder Mischen des mindestens einen Mikroorganismus mit

dem mindestens einen Pökelstoff sowie Fermentieren der Mischung und Hinzufügen zum Fleisch oder der Fleischware

- g. insbesondere Hinzufügen weiterer Zutaten wie Zusatzstoffe und Würzungen,
 - h. Reifung bei einer Temperatur über 0° C.
2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem eine sortenspezifische Weiterbehandlung wie Umröten oder Brühen erfolgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem als Mikroorganismus mindestens ein Stamm der Spezies *Staphylococcus xylosus*, *Staphylococcus carnosus* *Staphylococcus equorum*, *Kocuria varians*, *Halomonas elongata* oder *Paracoccus denitrificans* eingesetzt wird.
4. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, bei dem bei einer Züchtung oder einer Reaktivierung des Mikroorganismus mindestens ein Metallsalz zugesetzt wurde.
5. Verfahren nach Anspruch 4, bei dem als Metallsalz mindestens eines der folgenden Metallsalze zugesetzt wird: Chloride und/oder Sulfate und/oder Citrate und/oder Nitrate von V, Mo, Se insbesondere auch in Form von Selenhefen, Ti, Co, Li, Zn, Cu.
6. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, bei dem mindestens ein Mikroorganismus verwendet wird, bei dessen Züchtung oder Reaktivierung mindestens ein Emulgator, insbesondere Lezithin, Stearat, Ester von Mono- und Diglyceriden oder Mischungen hiervon,

zugesetzt wurde.

7. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, bei dem als Pökelstoff Nitrat oder Nitrit, insbesondere auch in Form von Nitritpökelsalz, verwendet wird.
8. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, bei dem der Pökelstoff natürlichen Ursprungs ist, vorzugsweise einen geringen Gehalt an organisch gebundenen Mineralstoffen und/oder organisch gebundenem Magnesium und/oder Maillardprodukten enthält, und insbesondere vorzugsweise weniger als 100 mg/kg mit Äthanol extrahierbares Magnesium enthält und davon weniger als 1 % verwendet wird und dadurch weniger als 1 mg/kg mit Äthanol extrahierbares Magnesium in das Fleisch oder die Fleischware gelangen.
9. Verfahren nach Anspruch 8, bei dem der Pökelstoff einem Trinkwasser- und/oder Heilwasser und/oder einem Mineralwasser entstammt.
10. Verfahren nach Anspruch 8, bei dem der Pökelstoff mindestens einer Pflanze und/oder einem Pilz und/oder einer Alge entstammt.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10, bei dem die organisch gebundenen Mineralstoffe und/oder organisch gebundenes Magnesium und/oder Maillardprodukte durch Extraktion dieser Stoffe verringert wird.
12. Mittel zur Verwendung in einem Verfahren nach einem der vorangegangen Ansprüche, umfassend mindestens einen ausgewählten Mikroorganismus, der nitratredzierende Eigenschaften zeigt und folgende Charakteristika hat, wenn er in Fleisch oder

Fleischwaren zugegeben wird:

- a. Erzeugen einer stabilen Pökelfarbe, d.h. einem Umrötzungsgrad nach Möhler über 30 % und
 - b. Erzeugen eines Restgehalts an Pökelstoffen von weniger als 40 % der zugesetzten Menge und/oder 10 mg/kg.
 - c. bei pH-Werten zwischen 4,5 und 7 und
 - d. bei Pökelstoffgehalten, unter 40 mg Nitrit und Nitrat pro Kg Fleisch oder Fleischware, berechnet als NO₂- -Äquivalente.
13. Mittel zur Verwendung in einem Verfahren nach einem der vorangegangen Ansprüche, umfassend mindestens einen ausgewählten Pökelstoff, der folgende Charakteristika, aufweist wenn er und mindestens ein Mittel nach Anspruch 12 Fleisch und/oder Fleischwaren zugesetzt wird:
- a. Erzeugen einer stabilen Pökelfarbe, d.h. einem Umrötzungsgrad nach Möhler über 30 %
 - b. Erzeugen eines Restgehalts an Pökelstoffen von weniger als 40 % der zugesetzten Menge und/oder 10 mg/kg.
 - c. bei pH-Werten zwischen 4,5 und 7 und
 - d. bei Pökelstoffgehalten, unter 40 mg Nitrit und Nitrat pro kg Fleisch oder Fleischware, berechnet als NO₂- -Äquivalente.
14. Mittel zur Verwendung in einem Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, umfassend eine

- ausgewählte Pökelmischung, bei der das Mittel nach Anspruch 12 und das Mittel nach Anspruch 13 gemeinsam in einem beliebigen Mischungsverhältnis verwendet werden.
- 15. Pökelmischung zur Verwendung in einem Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, bei der 10^5 bis 10^9 Keime je Gramm Fleisch oder Fleischware und ein Pökelstoff mit weniger als 40 mg Nitrit und Nitrat berechnet als NO_2^- -Äquivalente pro kg Fleisch und/oder Fleischware vorgesehen sind.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/008898

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 A23B4/02 A23B4/22 A23L1/314

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 A23B A23L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, BIOSIS, FSTA, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 199 13 437 A (MUELLER KARL GMBH & CO) 23 November 2000 (2000-11-23) claims 1-4,11,14,17-20	1-3,8, 10,12-15 4-6
X	DE 26 45 054 A (MUELLER & CO RUDOLF) 13 April 1978 (1978-04-13) page 4, paragraph 3	1,7, 12-15 4-6
	-/-	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 November 2004

Date of mailing of the international search report

23/11/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Groh, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/008898

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>DATABASE BIOSIS 'Online! BIOSCIENCES INFORMATION SERVICE, PHILADELPHIA, PA, US; April 2003 (2003-04), GUO HSIU-LAN ET AL: "Color stability of Chinese-style sausage inoculated with Staphylococcus carnosus and Staphylococcus xylosus." XP002303747 Database accession no. PREV200300190063 abstract</p> <p>-----</p> <p>THIEMIG F ET AL: "Gibt es Alternativen zum Pökeln mit Nitrit ?" FLEISCHWIRTSCHAFT, vol. 80, no. 1, 2000, pages 106-110, XP009038603 TU BERLIN, GERMANY cited in the application the whole document</p> <p>-----</p> <p>DATABASE BIOSIS 'Online! BIOSCIENCES INFORMATION SERVICE, PHILADELPHIA, PA, US; 28 February 2001 (2001-02-28), SCANNELL AMALIA G M ET AL: "Pre-inoculation enrichment procedure enhances the performance of bacteriocinogenic Lactococcus lactis meat starter culture" XP002303748 Database accession no. PREV200100188860 abstract</p> <p>-----</p> <p>DE 100 59 727 A (MUELLER KARL GMBH & CO) 20 June 2002 (2002-06-20) claims 1,3,5,7,8,11-13</p> <p>-----</p> <p>Y</p> <p>DATABASE FSTA 'Online! INTERNATIONAL FOOD INFORMATION SERVICE (IFIS), FRANKFURT-MAIN, DE; 1997, "Nitrate reduction system of Staphylococcus carnosus." XP002303749 Database accession no. 1998-06-b0794 abstract</p> <p>-----</p> <p>-/-</p>	1-3,7, 12-15
X		1-3,7, 12-15
X		8,11
X		1-3,8,10
Y		4,5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT /EP2004/008898
--

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>DATABASE FSTA 'Online!' INTERNATIONAL FOOD INFORMATION SERVICE (IFIS), FRANKFURT-MAIN, DE; NEUBAUER H ET AL: "Characterization of moeB - part of the molybdenum cofactor biosynthesis gene cluster in <i>Staphylococcus carnosus</i>." XP002303750 Database accession no. 1999-00-s0214 abstract</p> <p>-----</p> <p>EP 0 493 688 A (BOEHRINGER MANNHEIM GMBH ; REMMERS CHEMIE GMBH & CO (DE)) 8 July 1992 (1992-07-08) page 3, lines 27-42</p> <p>-----</p> <p>DATABASE FSTA 'Online!' INTERNATIONAL FOOD INFORMATION SERVICE (IFIS), FRANKFURT-MAIN, DE; ANONYMOUS: "Deoiled lecithin for starter cultures." XP002303751 Database accession no. 93-1-04-a0064 abstract</p> <p>-----</p>	4,5
Y		4,5
Y		6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No PCT/EP2004/008898	
---	--

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
DE 19913437	A	23-11-2000	DE	19913437 A1	23-11-2000	
			AU	3291300 A	16-10-2000	
			CA	2367598 A1	05-10-2000	
			WO	0057728 A1	05-10-2000	
			EP	1162893 A1	19-12-2001	
			NO	20014630 A	22-11-2001	
			US	6689403 B1	10-02-2004	
DE 2645054	A	13-04-1978	DE	2645054 A1	13-04-1978	
DE 10059727	A	20-06-2002	DE	10059727 A1	20-06-2002	
EP 0493688	A	08-07-1992	DE	4039198 A1	11-06-1992	
			CS	9103709 A3	17-06-1992	
			EP	0493688 A2	08-07-1992	
			HU	60224 A2	28-08-1992	
			SI	9111865 A	30-04-1998	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/008898

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 A23B4/02 A23B4/22 A23L1/314

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprästoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 A23B A23L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprästoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, BIOSIS, FSTA, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 199 13 437 A (MUELLER KARL GMBH & CO) 23. November 2000 (2000-11-23)	1-3, 8, 10, 12-15
Y	Ansprüche 1-4, 11, 14, 17-20	4-6
X	DE 26 45 054 A (MUELLER & CO RUDOLF) 13. April 1978 (1978-04-13)	1, 7, 12-15
Y	Seite 4, Absatz 3	4-6
		-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

3. November 2004

23/11/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Groh, B

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2004/008898

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE BIOSIS 'Online! BIOSCIENCES INFORMATION SERVICE, PHILADELPHIA, PA, US; April 2003 (2003-04), GUO HSIU-LAN ET AL: "Color stability of Chinese-style sausage inoculated with Staphylococcus carnosus and Staphylococcus xylosus." XP002303747 Database accession no. PREV200300190063 Zusammenfassung -----	1-3,7, 12-15
X	THIEMIG F ET AL: "Gibt es Alternativen zum Pökeln mit Nitrit ?" FLEISCHWIRTSCHAFT, Bd. 80, Nr. 1, 2000, Seiten 106-110, XP009038603 TU BERLIN, GERMANY in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-3,7, 12-15
X	DATABASE BIOSIS 'Online! BIOSCIENCES INFORMATION SERVICE, PHILADELPHIA, PA, US; 28. Februar 2001 (2001-02-28), SCANNELL AMALIA G M ET AL: "Pre-inoculation enrichment procedure enhances the performance of bacteriocinogenic Lactococcus lactis meat starter culture" XP002303748 Database accession no. PREV200100188860 Zusammenfassung -----	8,11
X	DE 100 59 727 A (MUELLER KARL GMBH & CO) 20. Juni 2002 (2002-06-20) Ansprüche 1,3,5,7,8,11-13 -----	1-3,8,10
Y	DATABASE FSTA 'Online! INTERNATIONAL FOOD INFORMATION SERVICE (IFIS), FRANKFURT-MAIN, DE; 1997, "Nitrate reduction system of Staphylococcus carnosus." XP002303749 Database accession no. 1998-06-b0794 Zusammenfassung ----- -/-	4,5

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/008898

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	<p>DATABASE FSTA 'Online! INTERNATIONAL FOOD INFORMATION SERVICE (IFIS), FRANKFURT-MAIN, DE; NEUBAUER H ET AL: "Characterization of moeB - part of the molybdenum cofactor biosynthesis gene cluster in <i>Staphylococcus carnosus</i>." XP002303750 Database accession no. 1999-00-s0214 Zusammenfassung</p> <p>-----</p>	4,5
Y	<p>EP 0 493 688 A (BOEHRINGER MANNHEIM GMBH ; REMMERS CHEMIE GMBH & CO (DE)) 8. Juli 1992 (1992-07-08) Seite 3, Zeilen 27-42</p> <p>-----</p>	4,5
Y	<p>DATABASE FSTA 'Online! INTERNATIONAL FOOD INFORMATION SERVICE (IFIS), FRANKFURT-MAIN, DE; ANONYMOUS: "Deoiled lecithin for starter cultures." XP002303751 Database accession no. 93-1-04-a0064 Zusammenfassung</p> <p>-----</p>	6

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/008898

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19913437 A	23-11-2000	DE 19913437 A1 AU 3291300 A CA 2367598 A1 WO 0057728 A1 EP 1162893 A1 NO 20014630 A US 6689403 B1	23-11-2000 16-10-2000 05-10-2000 05-10-2000 19-12-2001 22-11-2001 10-02-2004
DE 2645054 A	13-04-1978	DE 2645054 A1	13-04-1978
DE 10059727 A	20-06-2002	DE 10059727 A1	20-06-2002
EP 0493688 A	08-07-1992	DE 4039198 A1 CS 9103709 A3 EP 0493688 A2 HU 60224 A2 SI 9111865 A	11-06-1992 17-06-1992 08-07-1992 28-08-1992 30-04-1998